

REC'D. 06 JUL 2004

WIPO

PCT



별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto  
is a true copy from the records of the Korean Intellectual  
Property Office.

출원 번호 : 10-2003-0088349  
Application Number

출원 년 월 일 : 2003년 12월 06일  
Date of Application DEC 06, 2003

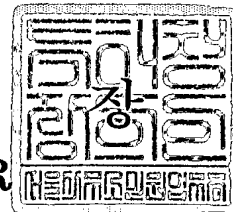
출원인 : 한국화학연구원  
Applicant(s) KOREA RESEARCH INSTITUTE OF CHEMICAL TECHNOLOGY



2004 년 06 월 11 일

특 허 청

COMMISSIONER



PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

## 【서지사항】

【서류명】	특허출원서
【권리구분】	특허
【수신처】	특허청장
【제출일자】	2003. 12. 06
【발명의 명칭】	페노티아진계 전달물질을 이용한 페놀계 고분자의 제조방법
【발명의 영문명칭】	Process for preparing phenol resin by using phenothiazines mediator
【출원인】	
【명칭】	한국화학연구원
【출원인코드】	3-1998-007765-1
【대리인】	
【성명】	허상훈
【대리인코드】	9-1998-000602-6
【포괄위임등록번호】	1999-004160-2
【대리인】	
【성명】	백남훈
【대리인코드】	9-1998-000256-5
【포괄위임등록번호】	1999-004161-0
【발명자】	
【성명의 국문표기】	김용환
【성명의 영문표기】	KIM, Yong Hwan
【주민등록번호】	690430-1038027
【우편번호】	302-741
【주소】	대전광역시 서구 만년동 강변아파트 111-702
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	안은숙
【성명의 영문표기】	AN, Eun Suk
【주민등록번호】	660627-2382113
【우편번호】	302-755
【주소】	대전광역시 서구 갈마동 갈마아파트 105-1407
【국적】	KR

## 【발명자】

【성명의 국문표기】

원기훈

【성명의 영문표기】

WON, Keehoon

【주민등록번호】

711124-1024724

【우편번호】

305-308

【주소】

대전광역시 유성구 장대동 355-7 사랑빌라 303호

【국적】

KR

## 【발명자】

【성명의 국문표기】

이연수

【성명의 영문표기】

Lee Yeon Soo

【주민등록번호】

570726-102322

【우편번호】

302-773

【주소】

대전시 서구 둔산동 1388 한마루아파트 7-302

【국적】

KR

## 【발명자】

【성명의 국문표기】

송재광

【성명의 영문표기】

SONG, Jae Kwang

【주민등록번호】

710414-1352015

【우편번호】

302-793

【주소】

대전시 서구 월평2동 주공아파트 202-514

【국적】

KR

## 【발명자】

【성명의 국문표기】

류정용

【성명의 영문표기】

RYU, Jeong Yong

【주민등록번호】

681128-1037610

【우편번호】

305-340

【주소】

대전광역시 유성구 도룡동 연구단지 공동관리아파트 8-503

【국적】

KR

## 【발명자】

【성명의 국문표기】

송봉근

【성명의 영문표기】

SONG, Bong Keun

【주민등록번호】

560115-1251221

**【우편번호】** 305-707  
**【주소】** 대전광역시 유성구 신성동 160-1 한올아파트 109-804  
**【국적】** KR  
**【심사청구】** 청구  
**【취지】** 특허법 제42조의 규정에 의한 출원, 특허법 제60조의 규정에 의  
한 출원심사 를 청구합니다. 대리인  
허상훈 (인) 대리인  
백남훈 (인)  
**【수수료】**  
**【기본출원료】** 19 면 29,000 원  
**【가산출원료】** 0 면 0 원  
**【우선권주장료】** 0 건 0 원  
**【심사청구료】** 8 항 365,000 원  
**【합계】** 394,000 원  
**【감면사유】** 정부출연연구기관  
**【감면후 수수료】** 197,000 원  
**【첨부서류】** 1. 요약서·명세서(도면)\_1통

## 【요약서】

## 【요약】

본 발명은 페노티아진계 전달물질을 이용한 페놀계 고분자의 제조방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 퍼록시데이즈 생촉매와 산화제 존재 하에서 페놀계 단량체를 중합함에 있어 페노티아진계 전달물질을 추가로 사용하여 퍼록시데이즈의 효소 반응성을 개선시키는 페놀계 고분자의 제조방법에 관한 것이다.

본 발명의 중합방법으로 제조된 페놀계 고분자는 결 사슬로 결합된 불포화 탄화수소기가 그대로 보존되어 있어 라디칼 경화반응이 용이하므로 경화수지로서 유용하게 사용될 수 있고, 또한 상기 경화수지가 포함된 도료가 코팅된 도막은 항산화능이 우수하고, 도막의 표면 에너지가 작아서 물리적인 해양생물의 부착을 저해하며, 방오작용기의 소모가 발생되지 않아 지속적으로 내구성을 발현하게 된다.

## 【대표도】

도 1

## 【색인어】

페노티아진, 전달물질, 페놀계 고분자, 퍼록시데이즈, 생촉매, 산화제, 페놀계 단량체

**【명세서】****【발명의 명칭】**

페노티아진계 전달물질을 이용한 페놀계 고분자의 제조방법{Process for preparing phenol resin by using phenothiazines mediator}

**【도면의 간단한 설명】**

도 1은 전달물질(mediator) 종류에 따른 카다놀 중합수율 변화를 나타낸 그래프이다.

A : 에틸페노티아진

B : 페노티아진-10-프로피온산

C : 페노티아진

D : 버라트리알콜

도 2는 카다놀 중합에 있어서의 전달물질(mediator) 역할도이다.

도 3은 중합된 카다놀 고분자의 적외선 분광분석 결과이다.

A : 카다놀 단량체

B : 폴리카다놀(에틸페노티아진)

C : 폴리카다놀(페노티아진-10-프로피온산)

**【발명의 상세한 설명】****【발명의 목적】****【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】**

<8> 본 발명은 페노티아진계 전달물질을 이용한 페놀계 고분자의 제조방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 퍼록시데이즈 생촉매와 산화제 존재 하에서 페놀계 단량체를 중합함에 있어 페노티아진계 전달물질을 추가로 사용하여 퍼록시데이즈의 효소 반응성을 개선시키는 페놀계

고분자의 제조방법에 관한 것이다. 상기한 본 발명의 중합방법으로 제조된 페놀계 고분자는 결 사슬로 결합된 불포화 탄화수소기가 그대로 보존되어 있어 라디칼 경화반응이 용이하므로 경화수지로서 유용하게 사용될 수 있고, 또한 상기 경화수지가 포함된 도료가 코팅된 도막은 항산화능이 우수하고, 도막의 표면 에너지가 작아서 물리적인 해양생물의 부착을 저해하며, 방오작용기의 소모가 발생되지 않아 지속적으로 내구성을 발현하게 된다.

<9> 페놀계 고분자는 도료 및 각종 코팅재료로 유용한 것으로 알려져 있는데, 이는 페놀계 고분자가 방청성이 뛰어나면서 동시에 상당히 강한 강도의 도막을 형성할 수 있기 때문이다.

<10> 페놀계 고분자의 화학적 합성방법으로서 포르말린을 이용하거나 또는 포름알데하이드와 암모니아의 축합 반응물인 헥사메틸렌테트라아민을 이용하여 고온 중합하는 방법이 널리 사용되어왔다. 그러나, 이러한 방법은 포르말린 또는 포름알데하이드와 같은 유해물질을 취급해야 단점과 반응 후에도 생성물에 미반응물이 잔류하는 단점이 있고, 이러한 미반응물은 환경 및 인체에 상당히 유해한 것으로 알려져 있어 결코 바람직한 방법이라 할 수 없다. 또한, 포르말린과 같은 화학물질을 이용하여 페놀계 고분자를 합성할 경우는 페놀계 화합물의 결 사슬로 붙어있는 리피드기의 이중결합을 소모하게 되므로, 이렇게 형성된 페놀계 고분자는 라디칼 반응에 의한 경화가 용이하지 않으므로 도막을 형성하기가 어렵다.

<11> 따라서, 유독물질을 이용한 화학적 합성방법 대신에 생촉매를 이용한 생합성법을 적용하는 것이 환경친화적 면에서 보다 바람직하다 할 수 있다.

<12> 페놀계 고분자를 효소와 같은 생촉매를 이용하여 중합하고자 할 때는 사용되는 효소의 기질 특이성을 감안한 최적의 중합조건 설정이 중요한 요소로 작용한다. 즉, 리그닌 퍼옥시데이즈(lignin peroxidase) 효소 단독 사용하는 조건에서는 4-메톡시벤질알콜과 2-하이드록시-4-메톡시페닐아세트익시드의 중합체를 합성할 수 없으나, 버라트리알콜과 같은 전달물질이

존재할 경우는 중합반응을 촉진할 수 있다(Harvey et al., FEBS Lett. 195: 242-246 (1986)). 또한, 메타 위치에 상당히 긴 알킬 체인을 가지는 페놀계 화합물은 호스래디시 퍼록시데이즈(horseradish peroxidase)를 이용하여 중합할 수 없는 것으로 알려져 있다. 상기한 바와 같이 생촉매를 이용하여 페놀 화합물의 중합반응을 수행함에 있어서는 효소의 기질특이성으로 인하여 최적의 중합조건을 설정하는 것이 필요하다.

**【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】**

- <13> 본 발명의 발명자들은 페놀계 단량체를 중합하는 반응에 일반적으로 알려져 있는 퍼록시데이즈 생촉매를 모두 적용이 가능한 중합반응계를 개발하고자 연구하던 중, 페노티아진 유도체가 일반적인 퍼록시데이즈 효소 반응을 활성화시키는 전달물질(mediator)로 작용하는 것을 확인함으로써 본 발명을 완성하게 되었다.
- <14> 따라서, 본 발명은 일반적인 퍼록시데이즈 생촉매를 이용한 페놀계 단량체의 중합반응계에 페노티아진 유도체를 전달물질로서 추가로 사용하는 페놀계 고분자를 제조하는 방법을 제공하는데 그 목적이 있다.
- <15> 또한, 본 발명은 상기 중합방법으로 제조된 페놀계 고분자를 라디칼 경화용 수지로 적용하는 용도를 제공하는데 그 목적이 있다.
- <16> 또한, 본 발명은 상기 경화용 수지가 포함된 도료를 제공하는데 그 목적이 있다.



## 【발명의 구성 및 작용】

- <17> 본 발명은 퍼록시데이즈 생촉매와 산화제 존재 하에서, 불포화 지방족 사슬이 결합된 페놀계 단량체를 중합하여 페놀계 고분자를 제조하는 방법에 있어서,
- <18> 상기 중합 반응물에 전달물질(mediator)로서 알킬기 및 알킬카르본산 중에서 선택된 치환기로 치환된 페노티아진 유도체를 추가로 함유시켜 중합반응하는 페놀계 고분자의 제조방법을 그 특징으로 한다.
- <19> 이와 같은 본 발명을 더욱 상세히 설명하면 다음과 같다.
- <20> 본 발명은 퍼록시데이즈 생촉매를 이용한 페놀계 단량체의 중합반응에 페노티아진계 전달물질을 부가하여 중합반응성을 개선함으로써 수율 증대는 물론 퍼록시데이즈 효소 반응에 의해서는 중합이 불가능한 것으로 알려져 있는 메타 위치에 긴 알킬 체인이 치환된 페놀계 단량체의 중합도 가능하도록 하였으며, 또한 생성된 페놀계 고분자는 결 사슬로 붙어있는 리피드기의 이중결합이 거의 보존되어 있으므로 라디칼 경화반응에 의해 쉽게 도막을 형성할 수 있다.
- <21> 본 발명은 생촉매를 사용한 페놀계 단량체의 중합반응에 특정의 전달물질을 첨가 사용하는데 그 특징이 있다. 전달물질의 첨가에 의해 페놀계 단량체의 중합반응성은 크게 차이가 있는 바, 페노티아진 유도체를 전달물질로 사용함으로써 페놀계 단량체의 원활한 중합반응을 수행할 수 있었다. 본 발명이 전달물질로 사용하는 페노티아진 유도체는 알킬기 및 알킬카르본산 중에서 선택된 치환기로 치환된 페노티아진계 화합물이다. 상기 페노티아진 유도체를 구체적으로 예시하면, 탄소수 1 내지 6의 알킬기 및 탄소수 1 내지 6의 알킬카르본산이 치환된 페노티아진계 화합물이며, 보다 구체적으로 예시하면 에틸페노티아진, 페노티아진-10-프로피온산이 포함될 수 있다.

<22> 상기한 페노티아진 전달물질은 전체 중합물에 대하여 20 ~ 100  $\mu\text{M}$  농도 범위로 사용하는 바, 전달물질의 농도가 20  $\mu\text{M}$  미만으로 낮게 유지되면 목적하는 첨가효과를 얻을 수 없게 되고, 100  $\mu\text{M}$ 를 초과하여 고농도를 유지한다하여도 첨가량 증가에 따른 효과가 현저하지 않은 물론 오히려 효소의 활성저하를 야기하므로 지나치게 과량 사용하는 것은 바람직하지 못하다.

<23> 본 발명에서 중합대상 물질로 사용하는 페놀계 단량체는 불포화 지방족 사슬 치환기와 수산기가 결합된 방향족 탄화수소 화합물로서, 천연물 또는 합성물을 모두 포함될 수 있다. 특히 바람직하기로는 식물유래 페놀계 오일을 사용하는 것이다. 본 발명이 사용할 수 있는 페놀계 단량체를 구체적으로 예시하면, 라콜, 카다놀, 카돌, 2-메틸카돌, 우루시올, 티트시올, 랭고올, 락콜, 1-하이드록시-2-카르복시-3-펜타딜벤젠, 1-하이드록시-2-카르복시-3-(8',11',11'-펜타디카디일)벤젠, 아나카딕 엑시드, 징크고익 엑시드 등이 포함된다. 또한, 본 발명이 원료물질로 사용하는 페놀계 단량체로서 식물유래 페놀계 오일은 식품 생산 시 부산물로 일년에 약 100만톤 이상 생성되며 현재 상당량이 단순 연료로 사용되고 있는 실정으로 그 공급에 있어서는 전혀 문제가 없다.

<24> 본 발명에서는 생축매로서 퍼록시데이즈를 사용하며, 본 발명의 특징이 페노티아진 전달물질의 사용으로 퍼록시데이즈의 선택의 범위를 넓힌데 있는 바, 본 발명은 일반적 퍼록시데이즈 효소는 모두 적용이 가능하다. 그 중에서도 바람직하기로는 식물 또는 곰팡이로부터 유래된 퍼록시데이즈를 사용하는 것이며, 특히 바람직하기로는 호스래디시 퍼록시데이즈(horseradish peroxidase), 소이빈퍼록시데이즈(soybean peroxidase), 코프리너스 퍼록시데이즈(Coprinus peroxidase), 아스퍼질러스 퍼록시데이즈(Aspergillus peroxidase)를 사용하는 것이다. 생축매로서 퍼록시데이즈는 페놀계 단량체의 사용량에 대하여 0.1 ~ 1.0 중량% 범

위로 사용하는 것이 바람직한데, 생촉매가 0.1 중량%의 소량이 사용되는 경우에는 반응속도가 너무 느려 중합반응에 소요되는 시간이 길어지는 문제가 있으며, 1.0 중량%를 초과하여 과량 사용하는 경우에는 경제적인 문제와 더불어 중합된 생성물이 가교된 형태로 얻어지기 때문에 얻어진 고분자를 활용하여 도료 또는 코팅제로 활용할 수 없게 된다.

<25> 또한, 퍼록시데이즈를 이용한 페놀계 단량체의 중합방법에서는 일반적으로 산화제를 사용하는데, 본 발명의 중합방법에서도 통상적으로 알려져 있는 산화제를 사용하는 조건에서 중합반응을 수행한다. 산화제로는 과산화수소 또는 유기계 과산화수소 등이 사용될 수 있다. 유기계 과산화수소에는 알킬하이드퍼록사이드가 포함될 수 있으며, 구체적으로는 t-부틸하이드로퍼록사이드, 에틸하이드로퍼록사이드 등이 포함된다. 상기 산화제는 페놀계 단량체 1 몰을 기준으로 0.1 ~ 1.0 몰비 범위로 사용하는 것이 바람직한데, 산화제가 0.1 몰비 보다 적은 양 사용될 경우 중합 수율이 감소하는 문제가 있으며, 1.0 몰비를 초과하여 과량 사용될 경우 퍼록시데이즈의 활성이 급격하게 감소하는 문제가 있다.

<26> 또한, 본 발명에 따른 페놀계 단량체의 중합반응을 수행함에 있어 필요에 따라 유기용매를 사용할 수도 있다. 유기용매는 중합하고자 하는 페놀계 단량체의 종류에 따라서 각각 실험을 통하여 효소의 활성도가 안정하게 지속되는 것을 선택 사용해야 한다. 본 발명에 따른 중합반응에서는 여러 가지 유기용매 중에서도 극성용매인 이소프로판올, 메탄올, 에탄올, t-부탄올과 같은 알콜계 용매가 반응에 적당한 것으로 실험결과 밝혀졌다. 이러한 용매 외에 다른 용매들은 생촉매로 사용되는 퍼록시데이즈의 활성 및 안정도를 크게 저하시켜 결과적으로 중합물의 수율이 크게 감소하는 것으로 밝혀졌다. 유기용매는 전체 중합 반응물에 대하여 30 ~ 70 부피% 정도 사용하는 것이 적당한 것으로 밝혀졌는데, 30 부피% 보다 적은 양의 유기용매가 사용되는 경우에는 페놀계 단량체의 용해도가 감소하여 반응계의 층 분리 현상으

로 인하여 고농도의 단량체를 반응시킬 수가 없는 문제점이 발생한다. 또한, 유기용매가 70 부피%를 초과하여 과량 사용될 경우에는 생축매로 사용되는 퍼록시데이즈의 활성도가 급격히 감소하는 경향이 있어서 반응을 지속시킬 수가 없는 문제점이 있다.

<27> 또한, 생축매로서 사용되는 퍼록시데이즈 효소 활성을 증진시키기 위해 중합용액의 pH 범위를 조절하는 것도 중요한데, 중합용액의 pH 범위는 완충용액을 사용하여 5 ~ 8 범위로 조절하도록 한다.

<28> 상기한 바와 같은 중합조건으로 생성된 페놀계 고분자는 결 사슬로 붙어있는 리피드기의 이중결합이 거의 보존되어 있으므로 라디칼 경화반응에 의해 쉽게 도막을 형성할 수 있고, 형성된 도막은 항산화 효과를 가지고 있음은 물론 도막의 표면에너지가 상당히 작아서 실리콘계 방오도료와 유사하게 해양생물의 부착을 물리적으로 억제하는 방오효과를 가지고 있다. 따라서, 본 발명은 상기 중합반응 결과로 얻어진 페놀계 고분자를 라디칼 경화수지로 사용하는 용도 및 상기 경화수지를 통상의 도료조성물에 함유시켜 제조된 도료를 또 다른 특징으로 한다.

<29> 본 발명이 도막 제조를 위해 수행하게 되는 라디칼 경화반응은 전이금속과 라디칼 개시제인 유기리간드의 착체를 이용하여 제어할 수 있으며, 경화반응에 적용되는 전이금속과 라디칼 개시제는 당 분야에서 사용되는 통상의 성분에 불과하다.

<30> 이와 같은 본 발명을 더욱 상세히 설명하면 다음과 같은 바, 본 발명이 다음의 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.

<31> 실시예

- <32> 페놀계 단량체로서 카슈넛 추출액 중에서 분리된 카다놀(팔머인터네셔널, 미국)을 사용하였으며, 순도는 90~95 중량%이며, 여기에는 약 3~6 중량% 정도의 카돌이 포함되어있다.
- <33> 0.6 g의 카다놀을 12.5 mL의 이소프로판올과 12.5 mL의 인산완충액(0.1 M, pH 7.0) 혼합 용액에 용해시킨 후 여기에 20 mg의 호스래디시 퍼록시데이즈(시그마사, 미국)을 첨가하였다. 또한, 전달물질로는 페노티아진-10-프로피온산을 20~150  $\mu$ M 농도가 되도록 첨가하였다. 여기에 30 % 농도의 하이드로젠퍼록사이드 용액 300  $\mu$ L를 6시간에 걸쳐 지속적으로 균등하게 첨가하였다. 반응온도는 상온에서 행하며 혼합정도는 전체 용액이 균일하게 혼합될 수 있도록 행하였다. 반응 후 반응용액은 감압 하에서 이소프로판올을 제거하여 농축한 후 여기에 에틸아세테이트 20 mL를 첨가하였다. 에틸아세테이트 용매에 용해된 용액 층을 분리 회수한 후 감압 하에 용매를 제거하여 농축하였다. 반응중의 퍼록시데이즈 활성도는 ABTS(아지노비스에틸벤조디아졸린술포네이트)를 이용한 발색법을 이용하여 측정하였다. 생성물의 분자량은 굴절률 감지기가 장착되어 있는 GPC(Gel permeation chromatography)를 이용하여 측정하였다. 측정결과 평균분자량( $M_w$ )은 8,000 ~ 12,000 g/mol 범위의 것이 얻어졌으며, 평균수율은 60 % 이상으로 측정되었다.
- <34> 다음 표 1에는 상기 실시예의 방법으로 중합반응을 실시하되, 전달물질로 사용되는 페노티아진-10-프로피온산의 첨가농도에 따른 페놀계 고분자의 수율 변화를 나타내었다.

<35>

【표 1】

페노티아진-10-프로피온산 첨가농도에 따른 수율 변화		
농도 (μM)	수율 (%)	평균 분자량( $M_w$ )(GPC 측정치)
0	0	-
30	55	6,560
74	65	7,090
110	54	6,640
150	45	6,800

<36>      상기 표 1의 결과에 의하면, 전달물질이 첨가되지 않은 조건에서 퍼록시데이즈 생촉매 반응으로는 카다놀의 중합반응이 일어나지 않았음을 알 수 있었다.

<37>      또한, 다음 표 2에는 상기 실시예의 방법으로 중합반응을 실시하되, 퍼록시데이즈 효소의 종류를 변화시켰을 때의 페놀계 고분자의 수율 변화를 나타내었다.

<38> 【표 2】

퍼록시데이즈에 따른 수율 변화			
생촉매		수율 (%)	평균 분자량( $M_w$ ) (GPC 측정치)
종류	농도 (μM)		
HRP	20	55	6,560
SBP	20	65	10,000
CiP	20	85	12,050
AGP	20	75	11,500

주 : HRP (horseradish peroxidase)      SBP (Soybean peroxidase)  
 CiP (Coprinus peroxidase)      AGP (Aspergillus peroxidase)

<39>      상기 표 2의 결과에 의하면, 페노티아진계 전달물질이 존재하는 조건에서는 퍼록시데이즈 효소의 종류에 관계없이 모두 우수한 수율을 나타냄을 확인할 수 있었다.

<40> 또한, 전달물질(mediator) 종류에 따른 중합효능을 확인하기 위해 상기 실시예와 같은 조건으로 중합 반응을 수행하면서 전달물질 만을 변화시키면서 수율 변화를 비교하였다.

즉, 전달물질 무첨가, 전달물질로서 에틸페노티아진(A), 페노티아진-10-프로피온산(B), 페노티아진(C), 버라트리알콜(D)을 각각 74  $\mu\text{M}$  농도로 첨가한 경우에서의, 페놀계 고분자의 수율을 비교하여 다음 표 3과 도 1에 각각 나타내었다.

<41> 【표 3】

전달물질 종류에 따른 수율 변화	
전달물질	수율 (%)
무 첨가	0
에틸페노티아진	42
페노티아진-10-프로피온산	65
페노티아진	0
버라트리알콜	0

<42> 대체로 페노티아진 유도체가 사용된 중합반응의 수율은 우수하였고, 특히 페노티아진-10-프로피온산 사용시 현격히 높은 효능을 나타냄을 확인할 수 있었는데, 이는 페노티아진에 결합되어 있는 프로피온산이 전달물질의 수중 용해도를 일정부분 증가시킴으로써 호스래디시 퍼록시데이즈와의 접촉을 용이하게 한 것으로 추측된다. 이는 전달물질이 도 2에서와 같이 호스래디시 퍼록시데이즈와 기질인 카다놀사이에서 전자를 전달하는 역할을 하기 때문인 것으로 판단된다.

또한, 알킬기 또는 알킬카르본산이 치환되지 않은 페노티아진은 전혀 반응에 도움이 되지 않았으나, 에틸기가 결합되어 있는 에틸페노티아진의 경우에는 과량(2,000  $\mu\text{M}$  농도)을 첨가하였을 경우 일부 카다놀의 중합을 매개하는 것으로 실험에서 확인되었다.

<43> 또한, 도 3에서 볼 수 있듯이 전달물질(페노티아진-10-프로피온산)가 첨가되었을 경우에도 카다놀의 메타위치에 결합되어있는 리피드 그룹의 이중결합이 온전하게 유지되고 있는 것이 적외선 분광분석 결과 3050  $\text{cm}^{-1}$ 로부터 확인되었다. 이는 전달물질이 다른 일반 화학촉매

와는 다르게 효소와 밀접한 작용을 하면서 위치 선택적으로 페놀계 단량체를 산화할 수 있다는 것을 의미한다. 즉,  $3050\text{ cm}^{-1}$ 에 위치한 이중결합이 단량체인 카다놀과 전달물질을 이용하여 중합된 폴리카다놀에서 공통적으로 관찰되는 것을 볼 수 있다.

#### <44> 실험예 1: 경화도막의 항산화능 실험

<45> 상기 실시예의 중합방법으로 제조된 폴리카다놀, 폴리카돌, 폴리카다놀 /페놀, 폴리카다놀/에틸페놀의 페놀계 고분자에 코발트나프테네이트와 메틸에틸케토퍼록사이드를 첨가하여 페놀고분자를 경화하여 도막을 얻었다.

<46> 100 ml의 증류수에  $500\text{ }\mu\text{M}$  1,1-디페닐-2-피크릴-히드라질(DPPH) 1 ml를 첨가한 후 여기에 도막 1 g을 침적하였다. 시간에 따라 DPPH의 흡광도를 517 nm에서 측정하여 DPPH 흡광도의 감소를 이용하여 항산화 능력을 측정하였으며, 다음 그 결과를 다음 표 4에 나타내었다.

#### <47> 【표 4】

페놀계 고분자	항산화능
폴리카다놀	60
폴리카돌	70
폴리카다놀 /페놀 공중합체	50
폴리카다놀/에틸페놀 공중합체	40
시판 페놀수지 (노볼락 수지, 국도화학제품)	5

<48> 상기 표 4에 나타낸 바와 같이, 본 발명에 따른 페놀계 고분자는 일반적으로 알려져 있는 페놀계 고분자에 비교하여 항산화능이 우수함을 확인할 수 있다. 이러한 항산화능은 해양부착생물이 분비하는 접착단백질의 경화를 억제할 수 있어 결과적으로 방오능을 보유하게 된다.





## &lt;49&gt; 실험예 2: 경화도막의 방오능 실험

<50>       상기 실험예 1의 방법으로 제조된 각각의 경화도막에 대한 방오능을 측정하기 위해, 도막을 해수에 침적하였을 경우에 딱개비와 같은 해양부착생물에 의하여 오염되는 정도를 다음 표 5에 나타내었다.

## &lt;51&gt; 【표 5】

페놀계 고분자	방오능 (부착딱개비 개수)
폴리카다놀	6
폴리카돌	1
폴리카다놀/페놀 공중합체	12
폴리카다놀/에틸페놀 공중합체	14
시판 페놀수지 (노블락 수지, 국도화학제품)	35

<52>       상기 표 5에 나타낸 바와 같이, 본 발명에 따른 페놀계 고분자의 경화도막에 딱개비의 부착능력이 크게 저해되는 것을 알 수 있다. 이는 상기 표 4의 항산화능 경향과 일치하는 것으로 확인되었다.

## 【발명의 효과】

<53>       이상에서 설명한 바와 같이, 본 발명에 따른 중합방법에서는 퍼록시데이즈 생촉매와 산화제를 사용한 페놀계 단량체의 중합반응에 추가로 페노티아진계 전달물질을 사용하여 중합을 수행한데 그 특징이 있는 바, 페노티아진계 전달물질은 일반적으로 알려진 모든 퍼록시데이즈 효소에 대해 활성을 나타내었고, 퍼록시데이즈 효소 반응에 의해서는 중합이 불가능한 것으로 알려져 있는 메타 위치에 긴 알킬 체인이 치환된 페놀계 단량체의 중합이 가능해졌다.

<54> 또한, 본 발명의 중합방법으로 제조된 페놀계 고분자는 결 사슬로 결합된 불포화 탄화수 소기가 그대로 보존되어 있어 라디칼 경화반응이 용이하므로 경화수지로서 유용하게 사용될 수 있다.

<55> 또한 상기 경화수지를 도료에 적용할 경우 페놀계 고분자 코팅 도막의 표면 에너지가 작 아서 물리적인 해양생물의 부착을 저해하고, 방오작용기의 소모가 발생되지 않아 지속적으로 내구성을 발현하는 화학적 방오작용이 우수한 특성을 나타낸다.

**【특허청구범위】****【청구항 1】**

퍼록시데이즈 생촉매와 산화제 존재 하에서, 불포화 지방족 사슬이 결합된 페놀계 단량체를 중합하여 페놀계 고분자를 제조하는 방법에 있어서,

상기 중합 반응물에 전달물질(mediator)로서 알킬기 및 알킬카르본산 중에서 선택된 치환기로 치환된 페노티아진 유도체가 추가로 함유되는 것을 특징으로 하는 페놀계 고분자의 제조방법.

**【청구항 2】**

제 1 항에 있어서, 상기 페노티아진 유도체는 전체 중합 반응물에 대하여 20 ~ 100  $\mu\text{M}$  농도 범위로 사용하는 것을 특징으로 하는 페놀계 고분자의 제조방법.

**【청구항 3】**

제 1 항에 있어서, 상기 페노티아진 유도체가 에틸 페노티아진 또는 페노티아진-10-프로피온산인 것을 특징으로 하는 페놀계 고분자의 제조방법.

**【청구항 4】**

제 1 항에 있어서, 상기 페놀계 단량체가 페놀계 식물성 오일인 것을 특징으로 하는 페놀계 고분자의 제조방법.

**【청구항 5】**

제 1 항에 있어서, 상기 퍼록시데이즈 생축매가 호스래디시 퍼록시데이즈(horseradish peroxidase), 소이빈퍼록시데이즈(soybean peroxidase), 코프리너스 퍼록시데이즈(Coprinus peroxidase) 또는 아스퍼질러스 퍼록시데이즈(Aspergillus peroxidase)가 포함되는 식물 또는 곰팡이 유래 퍼록시데이즈 효소인 것을 특징으로 하는 페놀계 고분자의 제조방법.

**【청구항 6】**

제 1 항에 있어서, 상기 산화제가 과산화수소 또는 알킬하이드로퍼옥사이드인 것을 특징으로 하는 페놀계 고분자의 제조방법.

**【청구항 7】**

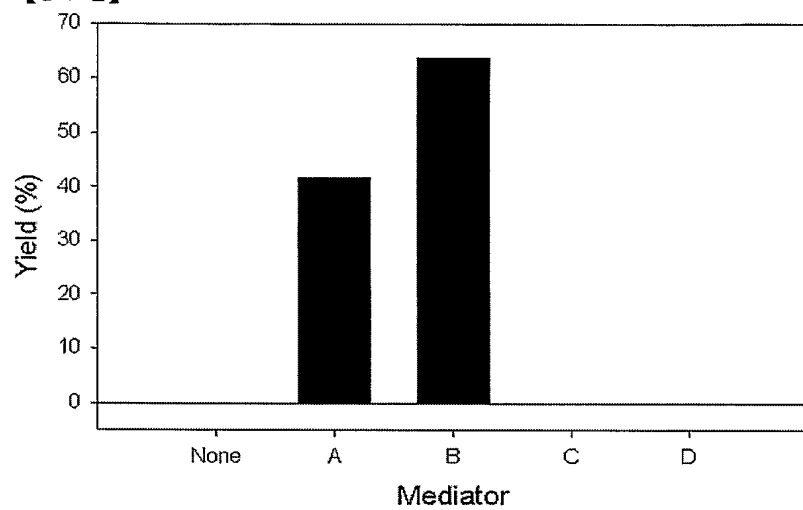
상기 청구항 1 내지 6의 방법으로 제조된 페놀계 고분자인 것임을 특징으로 하는 라디칼 경화 수지.

**【청구항 8】**

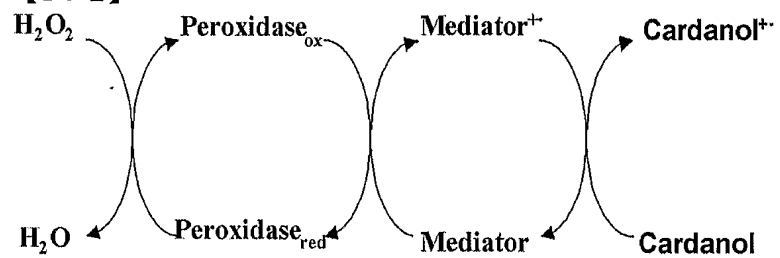
상기 청구항 7의 라디칼 경화 수지가 함유된 것임을 특징으로 하는 도료.

【도면】

【도 1】



【도 2】



【도 3】

